

PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification: C08J 7/04, B05D 7/04, C09D 5/04	A1	(11) International Publication Number: WO 00/08093 (43) International Publication Date: 17 February 2000 (17.02.2000)
(21) International Application Number: PCT/EP99/05180 (22) International Filing Date: 21 July 1999 (21.07.1999) (30) Priority Data: 198 35 193.3 04 August 1998 (04.08.1998) DE (60) Parent Application or Grant BASF COATINGS AG [/]; O. HINTZE-BRUNING, Horst [/]; O. LASSMANN, Walter [/]; O. STEGEMANN, Klaus, Dieter [/]; O. BLUM, Rainer [/]; O. ANTONIETTI, Markus [/]; O. HINTZE-BRUNING, Horst [/]; O. LASSMANN, Walter [/]; O. STEGEMANN, Klaus, Dieter [/]; O. BLUM, Rainer [/]; O. ANTONIETTI, Markus [/]; O. FITZNER, Uwe ; O.		Published
(54) Title: FILM AND THE USE THEREOF FOR COATING SHAPED PARTS (54) Titre: FILM ET SON UTILISATION POUR LE REVETEMENT DE PIECES MOULEES (57) Abstract <p>The invention relates to a film comprising at least one support layer and at least one lacquer coat deposited thereon, whereby at least one layer is provided which is based on a powder lacquer or on a powder lacquer dispersion.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne un film comportant au moins une couche porteuse sur laquelle est appliquée au moins une couche de vernis, au moins une couche à base d'un vernis pulvérulent durcissable par rayonnement ou une dispersion de vernis pulvérulent durcissable par rayonnement étant présente.</p>		

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7: C08J 7/04, C09D 5/04, B05D 7/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/08093 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 2000 (17.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05180 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 1999 (21.07.99) (30) Prioritätsdaten: 198 35 193.3 4. August 1998 (04.08.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE], Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HINTZE-BRUNING, Horst [DE/DE]; Thomas-Mann-Weg 9, D-48165 Münster (DE). LASSMANN, Walter [DE/DE]; Hülsebrockstrasse 32, D-48165 Münster (DE). STEGEMANN, Klaus, Dieter [DE/DE]; Wielandstrasse 85, D-48165 Münster (DE). BLUM, Rainer [DE/DE]; Rüdigerstrasse 64, D-67069 Ludwigshafen (DE). ANTONIETTI, Markus [DE/DE]; Am Luchgraben, D-14558 Bergholz-Rehbrücke (DE). (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, D-40878 Ratingen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: FILM AND THE USE THEREOF FOR COATING SHAPED PARTS (54) Bezeichnung: FOLIE UND DEREN VERWENDUNG ZUR BESCHICHTUNG VON FORMTEILEN (57) Abstract <p>The invention relates to a film comprising at least one support layer and at least one lacquer coat deposited thereon, whereby at least one layer is provided which is based on a powder lacquer or on a powder lacquer dispersion.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft eine Folie umfassend wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgetragene Lackschicht, wobei wenigstens eine Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion vorhanden ist.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL Albanien	ES Spanien	LS Lesotho	SI Slowenien
AM Armenien	FI Finnland	LT Litauen	SK Slowakei
AT Österreich	FR Frankreich	LU Luxemburg	SN Senegal
AU Australien	GA Gabun	LV Lettland	SZ Swasiland
AZ Aserbaidschan	GB Vereinigtes Königreich	MC Monaco	TD Tschad
BA Bosnien-Herzegowina	GE Georgien	MD Republik Moldau	TG Togo
BB Barbados	GH Ghana	MG Madagaskar	TJ Tadschikistan
BE Belgien	GN Guinea	MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM Turkmenistan
BF Burkina Faso	GR Griechenland	ML Mali	TR Türkei
BG Bulgarien	HU Ungarn	MN Mongolei	TT Trinidad und Tobago
BJ Benin	IE Irland	MR Mauretanien	UA Ukraine
BR Brasilien	IL Israel	MW Malawi	UG Uganda
BV Belarus	IS Island	MX Mexiko	US Vereinigte Staaten von Amerika
CA Kanada	IT Italien	NE Niger	UZ Usbekistan
CF Zentralafrikanische Republik	JP Japan	NL Niederlande	VN Vietnam
CG Kongo	KE Kenia	NO Norwegen	YU Jugoslawien
CH Schweiz	KG Kirgisistan	NZ Neuseeland	ZW Zimbabwe
CI Côte d'Ivoire	KP Demokratische Volksrepublik Korea	PL Polen	
CM Kamerun	KR Republik Korea	PT Portugal	
CN China	KZ Kasachstan	RO Rumänien	
CU Kuba	LC St. Lucia	RU Russische Föderation	
CZ Tschechische Republik	LI Liechtenstein	SD Sudan	
DE Deutschland	LK Sri Lanka	SE Schweden	
DK Dänemark	LR Liberia	SG Singapur	
EE Estland			

Description

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

Folie und deren Verwendung zur Beschichtung von Formteilen

- Die vorliegende Erfindung betrifft eine Folie mit wenigstens einer Trägerschicht und wenigstens einer Lackschicht.
- Die Anwendung von Folien zur Beschichtung von Automobilbauteilen ist insbesondere durch Fortschritte in der Thermoverformung und in der Technik der „In Mold Decoration“ von Kunststoffformteilen von zunehmendem Interesse. (E. Bürkle in Kunststoffe 87 (1997), 320-328; Modern Plastics International Band 11, 1997, 33-34, G. Steinbichler und J. Gießauf in Kunststoffe 87 (1997), 1262-1270).

- Stand der Technik sind mehrschichtige Folien, deren Klarschicht aus thermoplastischen Polymeren, z. B. Polyvinylidenfluorid (PVdF) besteht.
- Solche Folien sind beispielsweise als „In-Mold Surfacin Film“ von 3M/REXAM kommerziell erhältlich. In WO94/09983 und EP 361823 /AVERY DENNISO Corp.) sind mehrschichtige Folien beschrieben, deren Klarschichten aus PVdF / Polyacrylat-Mischungen bestehen und deren pigmentierten Farbschichten auf Basis PVdF oder Polyvinylchlorid über eine Verbindungsschicht bzw. direkt darauf appliziert sind. Über eine Klebeschicht werden diese Verbünde auf das zu folierende Formteil appliziert, nachdem zuvor eine optionale Trägerschicht entfernt wurde. Nachteilig ist bei diesen Folien der hohe Halogengehalt von ca. 60 Gew.-% (Ökologie und Preis) sowie die unzureichenden Gebrauchseigenschaften der sehr weichen Klarschichten. Zudem werden die PVdF-basierenden Schichten mangels ausreichender Extrudiergängigkeit bevorzugt aus organischer Lösung heraus appliziert, was zu einer vorgegebenen Beschichtungsfolge von 1. Klarschicht, 2. Basisschicht zwingt, um Anlösungserscheinungen in der einer zuerst

5

2

10

15

20

15

25

30

35

40

45

50

55

5 applizierten, unteren effektgebenden Schicht und damit Farbton- und
Effektänderungen zu vermeiden. Bekannt sind weiterhin Klarschichten aus
thermoplastischen Polymethylmethacrylat (PMMA), die bevorzugt durch
Coextrusion mit der Trägerschicht und/oder Basisschicht erhalten werden (A.
Grefenstein in Kunststoffe 87 (1997), 1332-1343). Diese neigen aber
10 aufgrund der hohen Glasübergangstemperatur zur Sprödigkeit bzw.
benötigen enge Verarbeitungsfenster für das Verformen und Handling der
Folien. Zudem entsprechen einige Gebrauchseigenschaften solcher
Schichten nicht den Anforderungen, die an hochwertige Klarschichten gestellt
werden.

15 In der EP 251 546 wird ein Verfahren zum Beschichten von Automobilteilen
mit einer lackierten Folie beschrieben. Die Folie enthält einen zuvor thermisch
ausgehärteten, farbigen Lack. In der EP 361 351 wird dieses Verfahren mit
strahlenhärtbaren Lacken umgesetzt, um die thermoplastischen Trägerfolien
20 nicht durch hohe Temperaturen zu deformieren.

Das technische Problem besteht darin, die Folieneigenschaften im
Ausgangszustand (auf der Rolle – nichtfließend, nichtklebrig, blockfrei) mit
der notwendigen Thermoverformbarkeit der Folie während der Verarbeitung
35 (Dehnungen mit mehr als 100%) sowie den erwünschten
Gebrauchseigenschaften des folierten Gegenstands (insbesondere die
mechanische Festigkeit und Chemikalienresistenz) zu kombinieren. In der
Patentliteratur sind zur Lösung Ansätze beschrieben, bei denen Folien
hergestellt und verarbeitet werden, die in meist einer Schicht eine latente
40 Härbarkeit aufweisen, und nach der Applikation der Folie zur Aushärtung
gebracht werden.

5

3

10

5 In WO96/10059 sind zweischichtige, latent thermohärtbare, in der Schmelze fließfähige Folien beschrieben, die zur Abdichtung von metallischen Fügestellen im Automobilbau eingesetzt werden. Beim Erwärmen dehnt sich die untere Schicht aus, die obere zerfließt und umschließt nach erfolgter

15

10

20

Die Schrift DE 196 33 959 beschreibt ein Verfahren zur strahleninduzierten Härtung einer Schutzschicht, die zuvor als äußere Schicht einer vorgeformten, mehrschichtigen Zierfolie in der Spritzgußform mit einem thermoplastischen Kunststoff hinterspritzt wurde. Die Harzzusammensetzung der Schutzschicht im ungehärteten Zustand besteht aus einer

25

30

acrycopolymeren Hauptkette mit einer Glasübergangstemperatur von 40 bis 120°C und einem mittleren Molekulargewicht (Mw) von vorzugsweise 45000 bis 80000 sowie mindestens einer (meth)acrylfunktionellen Seitenkette, das mit einem mindestens trifunktionellen Vernetzer mit (Meth)acryloylgruppen und einem Photoinitiator versehen ist.

Durch den hohen Glasübergangspunkt und der vergleichsweise geringen Funktionalität an (Meth)acryloylgruppen des Polymers in der Schutzschicht sind die erhaltenen Filme nach der erfindungsgemäßen Bestrahlung der applizierten Zierfolie in den Gebrauchseigenschaften unzureichend für die hohen Anforderungen, die an Automobilbauteile gestellt werden. Zudem kann aufgrund der hohen Molekulargewichte des Hauptpolymers eine Applikation nur aus organischer Lösung erfolgen. Zudem können die im Automobilbau vorhandenen hohen Erwartungen mit den in der Schrift vorgeschlagenen einschichtigen Lösungen nicht erfüllt werden.

35

25

40

30

45

In den Schriften DE 196 54 918 A1 sowie DE 196 28 966 C1 (DAIMLER BENZ) wird vorgeschlagen, einen Lackfilm auf dem Folienverbund teilzuhärten, der dann mit einer Glasübergangstemperatur von kleiner 40°C,

50

55

5

4

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

insb. kleiner 30°C klebfrei zu verarbeiten (d. h. aufzurollen) ist und bei Temperaturen geringfügig oberhalb des Glaspunktes thermoverformt werden kann. Das dann folierte Fertigteil mit der o. g. Schicht wird dann mit elektromagnetischer Strahlung endgehärtet, um die Gebrauchseigenschaften sicherzustellen. Als Materialien für die so applizierte und verarbeitete Außenschicht (=Klarschicht) werden Phosphazene, Polyacrylate und Polyurethane als polymere „Bindemittel“ vorgeschlagen und beansprucht. Als Nachteil der beschriebenen Lösung kann genannt werden, daß der nicht- bzw. teilgehärtete Film eine geschlossene Schicht darstellen soll, deren Glasübergangstemperatur zur gleichzeitigen Gewährleistung der Blockfestigkeit (Klebefreiheit) und der Tiefziehfähigkeit (Verformbarkeit) in einem bestimmten, sehr niedrigen Temperaturbereich liegen soll. Somit stellt die Lösung einen klassischen Kompromiss dar, um gegenläufigen physikalischen Anforderungen (Klebefreiheit und Dehnbarkeit) gerecht zu werden. Die Freiheitsgrade zur Auswahl geeigneter Materialien sind demnach sehr gering.

Es besteht somit Bedarf nach mehrschichtigen Folien zur Kaschierung von Automobilbauteilen, die möglichst lösemittelfrei und ohne Einsatz halogenierter, thermoplastischer Polymere hergestellt werden können die als blockfeste und nicht fließende wickelbare Rohware bevorratet werden können die während der Verarbeitung zu Verformlingen tiefgezogen und während oder nach dem Applizieren auf das Werkstück – entweder vakuumunterstütztes Aufkaschieren oder durch Hinterspritzen mit thermoplastischen Kunststoffen in einer Form – zu glatt verlaufenen Filmen vernetzbar sind und deren optisches Erscheinungsbild (Farbton und Effektpalette der bekannten OEM-Fahrzeuglacke) sowie deren Gebrauchseigenschaften den derzeitigen Anforderungen der Automobilindustrie an OEM-Lacksysteme gleichkommen.

5

5

5

10

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Folienverbund umfassend eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgebrachte Lackschicht zur Verfügung zu stellen, der nicht mehr die aufgezeigten Probleme aufweist.

15

10

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß wenigstens eine Lackschicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion vorhanden ist.

20

Erfindungsgemäß kann die Schicht auf Basis von Pulverlack oder einer Pulverlackdispersion direkt auf die Trägerschicht aufgetragen werden. Vorzugsweise wird eine Schicht auf Basis eines Flüssiglacks aufgebracht, auf die der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion geschichtet werden. Zusätzlich können eine Füllerschicht sowie eine abziehbare Deckfolie vorhanden sein. Demgemäß kann sich erfindungsgemäß ein Folienverbund mit einer Trägerfoliensicht, ggf. einem Füller, ggf. einem Flüssiglack, eine Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion und ggf. einer transparenten Kunststoffolie ergeben.

25

30

20

35

Beispielsweise können auch folgende Varianten in Betracht kommen:

25

1. ggf. Kleberschicht, Trägerfoliensicht, ggf. Füller (Primer), pigmentierte Flüssiglackschicht, Pulverlacklackschicht, ggf. abziehbare Folie.

40

2. Abziehbare Folie, Pulverlacklackschicht, pigmentierte Flüssiglackschicht, ggf. Füller (Primer), und/oder Kleber, ggf. abziehbare Folie

45

50

55

5

6

- 5 Als Material für die Schicht auf Basis eines Pulverlacks eignen sich prinzipiell
10 alle aus der Lackchemie bekannten organischen Polymere. Die Auswahl
richtet sich nach den anwendungsspezifischen Anforderungen, z. B. die
Witterungs- und UV-Beständigkeit, Eigenfarbe etc., Erfindungswesentlich sind
15 die Anforderungen an das Schmelzverhalten der Teilchen und an die
Fähigkeit zur chemischen, weitgehend emissionsfreien Vernetzung in der
20 Schmelze. Bevorzugt werden Pulverlacke und wäßrige Suspensionen von
Polymerpulvern nach bekannten Verfahren erzeugt und verarbeitet.

Ein erfindungsgemäß einsetzbarer Pulverlack kann z. B. enthalten:

- 15 a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 20 bis
45% an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an
25 vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,
b) Vernetzungsmittel,
c) Ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverlackartypische Additive, wie
20 Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger,
Antioxidantien

Bevorzugt werden hierbei folgende Mengenverhältnisse:

- 35 a) 60 – 80 Teile
25 b) 15 – 30 Teile
c) 3 – 10 Teile

Als epoxifunktionelles Bindemittel für den festen Pulverlack sind
beispielsweise epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze geeignet, die durch
30 Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer,
das mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem
weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Epoxidgruppe im
45 Molekül enthält, herstellbar sind, wobei mindestens eines der Monomere ein

50

55

5

7

- 5 Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure ist. Derartige epoxidgruppenhaltige
10 Polyacrylatharze sind z. B. bekannt aus EP-A-299 420, DE-B-22 14 650, DE-
B-27 49 576, US-A-4,091,048 und US-A-3,781,379.

15

- Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppe
10 im Molekül enthalten, werden Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, die 1
bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest enthalten, insbesondere Methylacrylat,
Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat,
20 Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat genannt.
Weitere Beispiel für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine
15 Epoxidgruppen im Molekül enthalten, sind Säureamide, wie z. B. Acrylsäure-
und Methacrylsäureamid, vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol,
Methylstyrol und Vinyltoluol, Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinyl- und
25 Vinylidenhalogenide, wie Vinylchlorid und Vinylidenfluorid, Vinylester, wie z.
B. Vinylacetat und hydroxylgruppenhaltige Monomere, wie z. B.
30 Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat.

35

Die in den epoxidfunktionellen Bindemitteln eingesetzten epoxidfunktionellen
Monomere sind vorzugsweise Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und
Allylglycidylether.

25

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz weist üblicherweise ein
40 Epoxidäquivalentgewicht von 300 bis 2500, vorzugsweise 420 bis 700, ein
zahlenmittleres Molekulargewicht (gelpermeationschromatographisch unter
Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt) von 2000 bis 20000,
30 vorzugsweise von 3000 bis 10000, und eine Glasübergangstemperatur (TG)
von 30 bis 80, vorzugsweise von 40 bis 70, besonders bevorzugt von 40 bis
45 60°C (gemessen mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetrie (DSC)).

50

55

5 Ganz besonders bevorzugt werden ca. 50°C. Zum Einsatz können auch
10 Gemische aus zwei oder mehr Acrylatharzen kommen.

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz kann nach allgemein gut
15 bekannten Methoden durch Polymerisation hergestellt werden.

10 Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Methyl-, Butyl-Mischester. Diese haben
gegenüber reinen Methylestern den Vorzug der besseren Löslichkeit, in
20 Polymerschmelzen und Butyl-Ethylhexyl-Mischester. Bevorzugt sind
erfindungsgemäß auch die reinen Butylester.

15 Als Vernetzer können verschiedene blockierte Polyisocyanate in Betracht
kommen. Ebenso sind Aminoplastharze z. B. Melamine, einsetzbar.

Im Prinzip kann jedes für transparente Decklacke geeignete Aminoplastharz
25 oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen eingesetzt werden.

20 Derartige Harze sind dem Fachmann gut bekannt und werden von vielen
Firmen als Verkaufsprodukte angeboten. Aminoplastharze sind
Kondensationsprodukte aus Aldehyden, besonders Formaldehyd und
35 beispielsweise Harnstoff, Melamin, Guanamin und Benzoguanamin. Die
25 Aminoplastharze enthalten Alkohol-, vorzugsweise Methylolgruppen, die in
der Regel teilweise oder vollständig mit Alkoholen verethert sind.

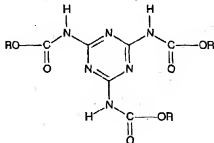
40 Als weitere Vernetzer sind Carbonsäuren, insbesondere gesättigte,
geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 C-Atomen im Molekül
30 geeignet. Ganz besonders bevorzugt wird Dodecan-1,12-disäure eingesetzt.
Zur Modifizierung der Eigenschaften der fertigen Pulverlacke können ggf.
45 noch andere Carboxylgruppen enthaltende Vernetzer eingesetzt werden. Als

5
10 Beispiele hierfür seien gesättigte verzweigte oder ungesättigte geradkettige Di- und Polycarbonsäuren sowie Polymere mit Carboxylgruppen genannt.

15 Ferner sind auch Pulverklarlacke geeignet, die einen epoxifunktionellen Vernetzer und ein säurefunktionelles Bindemittel enthalten.

10 Als Komponente (b) können auch Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine gemäß der US-PS 4,939,213, der US-PS 5,084,541 und der EP 0 624 577 eingesetzt werden.

15 Hierbei handelt es sich um Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine der Formel



20 wobei R=Methyl, Butyl-,Ethylhexyl-Gruppen bedeuten. Ebenso können Derivate der genannten Verbindungen zum Einsatz kommen.

45 Die genannten Vernetzungsmittel können auch als Gemisch eines oder mehrerer der genannten Verbindungen eingesetzt werden. Bei der Auswahl

25 ist jedoch darauf zu achten, daß keine nennenswerten Kondensationsprodukte während der thermischen Folgeschritte entstehen

5

10

10

- 5 dürfen, wenn diese nicht entweichen können (z.B. in der Spritzgußform oder unter einer Schutzfolie).

15

- Als säurefunktionelles Bindemittel sind beispielsweise saure Polyacrylatharze geeignet, die durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Säuregruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Säuregruppe im Molekül enthält, herstellbar sind.

20

25

- Das epoxidgruppenhaltige Bindemittel bzw. der carboxylgruppenhaltige Vernetzer und das Carboxyl- bzw. das Bindemittel werden üblicherweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß pro Äquivalent Epoxidgruppen 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,75 bis 1,25 Äquivalente Carboxylgruppen vorliegen. Die Menge an vorliegenden Carboxylgruppen kann durch Titration mit einer alkoholischen KOH-Lösung ermittelt werden.

30

20

35

Erfindungsgemäß enthält das Bindemittel vinylaromatische Verbindungen, insbesondere Styrol. Um die Gefahr der Rißbildung bei der Bewitterung zu begrenzen, liegt der Gehalt jedoch nicht über 35 Gew.-%. Bevorzugt werden 10 bis 25 Gew.-%.

25

40

45

- Die festen Pulverlacke enthalten ggf. einen oder mehrere geeignete Katalysatoren für die Epoxidharz-Aushärtung. Geeignete Katalysatoren sind Phosphoniumsalze organischer oder anorganischer Säuren, quaternäre Ammoniumverbindungen, Amine, Imidazol und Imidazol-derivate. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in Anteilen von 0,001 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Epoxidharzes und des Vernetzungsmittels, eingesetzt.

50

55

5 Beispiele für geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind
10 Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid,
Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-
Essigsäurekomplex, Tetrabutylphosphoniumiodid, Tetra-
15 butylphosphoniumbromid und Tetrabutylphosphonium-Acetat-
Essigsäurekomplex. Diese sowie weitere geeignete Phosphonium-
20 Katalysatoren sind z.B. beschrieben in US-PS 3,477,990 und US-
PS 3,341,580.

Geeignete Imidazol-Katalysatoren sind beispielsweise 2-Styrylimidazol, 1-
15 Benzyl-2-methylimidazol, 2-Methylimidazol und 2-Butylimidazol. Diese sowie
weitere Imidazol-Katalysatoren sind z.B. beschrieben in dem belgischen
25 Patent Nr. 756,693.

Außerdem können die festen Pulverlacke ggf. noch Hilfsmittel und Additive
30 enthalten. Beispiele hierfür sind Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV-Absorber,
Radikalfänger, Rieselhilfen und Entgasungsmittel, wie beispielsweise
Benzoin.

Die Herstellung der festen Pulverlacke erfolgt nach bekannten Methoden (vgl.
35 z.B. Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke",
1990) durch Homogenisieren und Dispergieren, beispielsweise mittels eines
40 Extruders, Schneckenkneters u.ä.. Nach Herstellung der Pulverlacke werden
diese durch Vermahlen und ggf. durch Sichten und Sieben für die
Dispergierung vorbereitet.

30
45 Der Pulverklarlack kann auch als wäßrige Dispersion vorliegen.
Vorzugsweise enthält diese eine Komponente A in Form des festen
50

5 Pulverlacks und eine wäßrige Komponente B. Besonders bevorzugt ist eine
10 wäßrige Pulverlackdispersion enthaltend
eine feste, pulverförmige Komponente A und eine wäßrige Komponente B,
wobei
15 Komponente A ein Pulverlack ist enthaltend.

- 10 a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 20 bis
45%, vorzugsweise 25 bis 35% an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit
einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,
20 b) Vernetzungsmittel und
c) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverlacktypische Additive, wie
15 Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger,
25 Antioxidantien

und

- 30 20 Komponente B eine wäßrige Dispersion ist enthaltend
a) wenigstens einen vorzugsweise nicht-ionischen Verdicker und
b) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel,
35 Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle
Dispergiemittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, geringe
25 Mengen Lösemittel, Verlaufsmittel, Biocide und/oder
Wasserrückhaltmittel.

Bevorzugt werden hierbei erfindungsgemäß folgende Mengenverhältnisse für
die Komponente A und B:

- 30 45 Komponente A
a) 60 – 80 Teile
50 b) 15 – 30 Teile

- 5 c) 3 – 10 Teile

Komponente B

a) 20 – 50 Teile Komponente A

b) 80 – 50 Teile Komponente B

- c) 1000 – 5000 Teile destilliertes Wasser

Die Dispersion enthält vorzugsweise 25 – 100 Teile Komponente A und 100 Teile Komponente B.

- Bevorzugt werden erfindungsgemäß nicht-ionische Assoziativ-Verdicker a) eingesetzt.

Strukturmerkmale solcher Assoziativ-Verdicker a) sind:

aa) ein hydrophiles Gerüst, das eine ausreichende Wasserlöslichkeit sicherstellt und

ab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung im wäßrigen Medium fähig sind.

- Als hydrophobe Gruppen werden beispielsweise langkettige Alkylreste, wie z. B. Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Reste, oder Alkarylreste, wie z.B. Octylphenyl- oder Nonylphenyl-Reste eingesetzt.

Als hydrophile Gerüste werden vorzugsweise Polyacrylate, Celluloseether oder besonders bevorzugt Polyurethane eingesetzt, die die hydrophoben Gruppen als Polymerbausteine enthalten.

- Ganz besonders bevorzugt sind als hydrophile Gerüste Polyurethane, die Polyetherketten als Bausteine enthalten, vorzugsweise aus Polyethylenoxid.

Bei der Synthese solcher Polyetherpolyurethane dienen die Di- und oder Polyisocyanate, bevorzugt aliphatische Diisocyanate, besonders bevorzugt ggf.

- 5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
- 5 alkylsubstituiertes 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, zur Verknüpfung der Hydroxylgruppen-terminierten Polyetherbausteine untereinander und zur Verknüpfung der Polyetherbausteine mit den hydrophoben Endgruppenbausteinen, die beispielsweise monofunktionelle Alkohole und/oder Amine mit den schon genannten langkettigen Alkylresten oder Aalkylresten sein können.

Zu den bevorzugt in Komponente B einsetzbaren Dispergierhilfsmitteln zählen u. a. Polyurethane.

Diese können vorzugsweise aus

- 15
20
25
30
35
40
45
50
55
1. wenigstens einer organischen Komponente mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen,
 2. einem monofunktionalen Ether und
 3. einem Polyisocyanat
- bestehen.

Die organische Komponente der Polyurethanzusammensetzung umfaßt ein Polyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon. Ggfs. kann ein trifunktionales Hydroxylgruppen enthaltendes Monomer eingesetzt werden.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Polyurethan

1. wenigstens eine organische Komponente mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen,
2. einen nicht-ionischen Stabilisator der hergestellt wird durch Reaktion
 - i. eines monofunktionalen Polyethers mit einer Polyisocyanat enthaltenden Komponente zur Erzeugung eines Isocyanatzwischenproduktes und
 - ii. einer Komponente mit wenigstens einer aktiven Amin- und wenigstens zwei aktiven Hydroxylgruppen und
3. wenigstens einer Polyisocyanat enthaltenden Komponente.

5

15

5

10

Die organische Komponente umfaßt vorzugsweise Polyetherpolyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon.

15

10

Die Polyesterkomponente kann hergestellt werden durch Reaktion wenigstens einer Dicarbonsäure und wenigstens einer Alkoholkomponente, wobei der Alkohol wenigstens zwei Hydroxylgruppen enthält. Die Carbonsäurekomponente enthält zwei oder mehr Carboxylgruppen.

20

15

Zusätzlich zu den Carbonsäuren kann das Polyesterharz auch ein oder mehr niedermolekulare Diole oder Triole enthalten. Einsetzbar ist grundsätzlich jedes Polyol.

25

20

Die eingesetzten Polyesterharze oder Gemische der Polyesterharze enthalten vorzugsweise endständige Hydroxylgruppen. Dies wird bewirkt durch Zusatz eines Überschusses an Polyolen.

30

25

Zur Synthese der Polyester können sowohl Monocarbonsäuren als auch Monoalkohole eingesetzt werden. Vorzugsweise sind die Monocarbonsäuren und/oder Monoalkohole jedoch in einer sehr geringen Gewichtsmenge in dem Polyesterharz enthalten.

35

30

Die vorzugsweise eingesetzten Polyesterdiolkomponenten umfassen zwischen 20 und 80 Gew.-% des Polyurethanharzes. Vorzugsweise liegen die Mengen zwischen 50 und 70 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt werden 55 bis 65 Gew.-%.

40

35

Zur Herstellung des Polyurethans werden Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 5000 eingesetzt. Bevorzugt werden Molekulargewichte zwischen 1000 und 3500.

45

40

50

55

5

16

5 Zusätzlich zu den Polyesterdiolen können die Polyurethanharze weitere
10 organische Komponenten mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen
enthalten. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Diöle und Triöle, Thiole
und/oder Amine oder Gemische dieser Stoffe. Die Komponenten, die zur
15 Synthese der Polyesterkomponente eingesetzt werden, können auch als
20 separate Komponenten hier zum Einsatz kommen. D.h., als zusätzliche
organische Komponente in dem Polyurethan kommen auch Di- oder
Trialkohole, wie z.B. Neopentylglykol oder 1,6-Hexandiol in Betracht.

25 Das Molekulargewicht der eingesetzten Diöle und/oder Triöle in dem
15 Polyurethanharz liegt zwischen 0 und 20 Gew.-%. Bevorzugt werden 1 bis 6
Gew.-%.

25 Das Polyurethanharz enthält ferner Polyisocyanate, insbesondere
Diisocyanate. Die Isocyanate liegen zwischen 5 und 40 Gew.-% bezogen auf
20 die Polyurethanmasse. Besonders bevorzugt werden 10 bis 30 Gew.-% und
ganz besonders 10 bis 20 Gew.-%. Zur Herstellung des Polyurethans wird
30 schließlich ein monofunktionaler Polyether eingesetzt.

25 In einer zweiten Variante wird ein nicht-ionischer Stabilisator hergestellt, in
dem vorzugsweise ein monofunktionaler Polyether mit einem Diisocyanat zur
35 Reaktion gebracht wird. Das entstandene Reaktionsprodukt wird sodann mit
einer Komponente umgesetzt, die wenigstens eine aktive Amingruppe und
wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen enthält.

40 30 In einer besonderen Ausführungsform umfaßt das Polyurethan eine
Reaktionsprodukt aus:

1. Einem Polyesterpolyol, welches seinerseits ein Reaktionsprodukt aus einer
Carbonsäure mit wenigstens zwei Carboxylgruppen und einer Komponente
45 mit

35 wenigstens zwei Hydroxylgruppen,
2. wenigstens einer niedermolekularen Komponente mit wenigstens zwei

50

55

- 5 Hydroxylgruppen,
10 3. wenigstens einer polyisocyanathaltigen Komponente,
4. einem nicht-ionischen Stabilisator, hergestellt durch Reaktion eines
monofunktionalen Ethers mit einem Polyisocyanat und anschließender
15 Umsetzung des erhaltenen Reaktionsprodukts mit einer Komponente, die
10 wenigstens eine aktive Amin- und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen
enthält.

In einer vierten Variante umfaßt das Polyurethan ein Reaktionsprodukt aus

- 20 1. einem Polyesterpolyol,
15 2. wenigstens einem niedermolekularen Diol oder Triol,
3. einem Polyisocyanat,
4. einem Trihydroxygruppen enthaltenden Monomer,
25 5. einem monofunktionalen Hydroxygruppen enthaltenden Polyether.
- 20 Die Polyester werden synthetisiert mit dem oben beschriebenen
Carboxylsäurekomponenten und einem Überschuß an Polyolen. Der
30 Überschuß an Polyolen wird so gewählt, daß vorzugsweise endständige
Hydroxylgruppen entstehen. Die Polyole haben vorzugsweise eine
Hydroxylfunktionalität von wenigstens zwei.

25 Das Polyesterharz besteht vorzugsweise aus einem oder mehreren Polyolen,
35 vorzugsweise aus einem Diol. Vorzugsweise eingesetzte Diole sind
Alkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol und
Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol oder andere Glykole, wie Bisphenol-A,
40 Cyclohexandimethanol, Caprolactondiol, hydroxyalkyliertes Bisphenol und
ähnliche Verbindungen.

Die niedermolekularen vorzugsweise erfindungsgemäß eingesetzten Diole
45 sind aus dem Stand der Technik bekannt. Hierzu zählen aliphatische Diole,
35 vorzugsweise Alkylendipolyole mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür

5

18

10

- 5 sind 1,4-Butandiol, cycloaliphatische Diole, wie 1,2-Cyclohexandiol und Cyclohexandimethanol.

15

- Als organische Polyisocyanate kommen erfindungsgemäß vorzugsweise solche in Betracht, die wenigstens zwei Isocyanatgruppen umfassen.
- 10 Insbesondere werden die Isocyanate bevorzugt, z.B. p-Phenylendiisocyanate, Biphenyl 4,4'-Diisocyanate, Toluoldiisocyanate, 3,3'-Dimethyl-4,4-Biphenylendiisocyanate, 1,4-Tetramethylendiisocyanate, 1,6-Hexamethylendiisocyanate, 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-Diisocyanate, Methylen-bis-(phenylisocyanate), 1,5-Naphthalendiisocyanate, 15 Bis(isocyanatoethylfumarate), Isophorondiisocyanate und Methylen-bis-(4-Cyclohexylisocyanate).

25

- Neben den genannten Diisocyanaten werden auch andere multifunktionale Isocyanate verwendet. Beispiele sind 1,2,4-Benzotrisisocyanate und 20 Polymethylenpolyphenylisocyanate.

30

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von aliphatischen Diisocyanaten, z.B. 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,4-Butylendiisocyanat, Methylen-bis-(4-Cyclohexylisocyanat), Isophorondiisocyanat und 2,4-Toluoldiisocyanat.

25

35

Längerkettige Polyurethanharze können erhalten werden durch Kettenverlängerung mit diol- und/oder triolgruppenenthaltenden Komponenten. Besonders bevorzugt werden Kettenverlängerungsmittel mit wenigstens zwei aktiven Hydrogengruppen, z.B. Diolen, Thiolen, Diaminen oder Gemischen dieser Stoffe, z.B. Alkanolaminen, Aminoalkylmercaptanen, 40 Hydroxyalkylmercaptanen und ähnlichen Verbindungen.

40

- 30

45

Beispiele für als Kettenverlängerungsmittel eingesetzte Diole sind 1,6-Hexandiol, Cyclohexandimethylol und 1,4-Butandiol. Ein besonders

- 35 bevorzugtes Diol ist Neopentylglykol.

50

55

5 Die einsetzbaren Polyether sind vorzugsweise mono- oder difunktionelle Polyether. Zu den monofunktionellen zählen beispielsweise solche, hergestellt werden durch Polymerisation von Ethylenoxiden, Propylenoxiden oder Gemischen hiervon.

10 Das beschriebene Polyurethanprodukt kann mit herkömmlichen Vernetzern vermischt werden. Hierzu zählen vorzugsweise Aminoplastharze, z.B. Melamin. Ebenso können Kondensationsprodukte anderer Amine und Amide eingesetzt werden, z.B. Aldehydkondensate von Triazinen, Diazinen, Triazolen, Guanidinen, Guanaminen oder alkyl- und arylsubstituierte Derivate solcher Komponenten. Eine Beispiele solcher Komponenten sind N,N'-Dimethylharnstoff, Dicyandiamide, 2-Chloro-4,6-Diamino-1,3,5-Triazine, 6-Methyl-2,4-Diamino-1,3,5-Triazine, 3,5-Diamino-Triazole, Triaminopyrimidine, 2-Mercapto-4,6-Diaminopyrimidine, 2,4,6-Triethyltriamino-1,3,5-Triazine und ähnliche Stoffe.

20 Als Aldehyd kommen vorzugsweise Formaldehyde in Betracht. Ebenso können Acetaldehyde, Crotonaldehyde, Acrolein, Benzaldehyde, Furfural zum Einsatz kommen.

25 Die Amin-Aldehydkondensationsprodukte können Methylol oder ähnliche Alkoholgruppen enthalten. Beispiele für einsetzbare Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Benzylalkohol und aromatische Alkohole, cyclische Alkohole, wie Cyclohexanol, Monoether oder Glykole sowie substituierte Alkohole, z.B. 3-Chloropropanol.

30 Neben den genannten Isocyanaten können auch blockierte Polyisocyanate als Vernetzungsmittel eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise organische Polyisocyanate wie Trimethylen-, Tetramethylen-, Hexamethylen-, 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen und 2,3-Butylen-Diisocyanate. Ebenso sind einsetzbare Cycloalkenkomponenten wie 1,3-Cyclopentan-, 1,4-Cyclohexan- und 1,2-Cyclohexandiisocyanate. Ferner sind aromatische Komponenten wie

5 Phenyl-, p-Phenyl-, 4,4'-Diphenyl-, 1,5-Naphthalen und 1,4-Naphthalendiisocyanate verwendbar. Darüber hinaus kommen aliphatisch-aromatische Komponenten wie 4,4'-Diphenylmethan, 2,4- oder 2,6-Tolylen oder Gemische hiervon, 4,4'-Toluidin und 1,4-Xylylendiisocyanate in Betracht. Weitere Beispiele sind kernsubstituierte aromatische Komponenten wie 4,4'-Diphenyletherdiisocyanate und Chlordiphenyletherdiisocyanate. Einsetzbare Triisocyanate sind Triphenylmethan-4,4', 4''-Triisocyanate, 1,3,5-Triisocyanatbenzene und 2,4,6-Triisocyanatol. Verwendbare Tetraisocyanate sind schließlich 4,4'-Diphenyl-dimethylmethan, 2,2'-, 5,5'-Tetraisocyanate.

15 Als Blockierungsmittel können aliphatische, cycloaliphatische aromatische Alkylmonoalkohole eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Chlorethyl-, Propyl-, Butyl-, Cyclohexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl 3,3,5-Trimethylhexanol, Decyl- und Lauryl-Alkohole. Als phenolische Komponenten sind z.B. Phenole oder substituierte Phenole verwendbar. Beispiele hierfür sind Kresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorphenol, Ethylphenol, 1-Butylphenol und 2,5-Di-t-Butyl-4-Hydroxytoluol.

25 Weitere geeignete Blockierungsmittel sind tertiäre Hydroxylamine, z.B. Diethylethanolamin und Oxime, wie Methylglykoxim, Acetoxim und Cyclohexanonoxim.

Die beschriebenen Vernetzungsmittel sind in der Polyurethandispersion in Mengen von 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-% vorhanden.

30 Das erhaltene Polyurethan kann in der Powderslurry mit einem Anteil von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% vorhanden sein.

45 Aus den Komponenten A und B kann durch Naßvermahlung oder durch
35 Einrühren von trocken vermahlenem Pulverlack die wäßrige

5

21

10

- 5 Pulverklarlackdispersion hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird die Naßvermahlung.

15

- Nach der Dispergierung der Komponente A in der Komponente B wird ggf. vermahlen, der pH-Wert auf 4,0 bis 7,0, vorzugsweise 5,5 bis 6,5 eingestellt und filtriert.

10

20

Die mittlere Korngröße liegt zwischen 1 und 25 µm, vorzugsweise unter 20 µm. Besonders bevorzugt bei 3 bis 10 µm. Der Festkörpergehalt der wäßrigen Pulverklarlack-Dispersion liegt zwischen 15 und 50 %.

15

25

Der Dispersion können vor oder nach der Naßvermahlung bzw. dem Eintragen des trockenen Pulverlackes in das Wasser 0 bis 5 Gew.% eines Entschäumergemisches, eines Ammonium und/oder Alkalisalzes, eines Dispergierhilfsmittels, Netzmittels und/oder Verdickergemisches sowie der anderen Additive zugesetzt werden. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß Entschäumer, Dispergierhilfs-, Netz- und/oder Verdickungsmittel zunächst in Wasser dispergiert. Dann werden kleine Portionen des Pulverklarlackes eingebracht. Anschließend werden noch einmal Entschäumer, Dispergierhilfs-, Verdickungs- und Netzmittel eindispersiert. Abschließend werden nochmals in kleinen Portionen Pulverklarlacke eingebracht.

20

30

35

Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt erfindungsgemäß vorzugsweise mit Ammoniak oder Aminen. Der pH-Wert kann hierbei zunächst ansteigen, daß eine stark basische Dispersion entsteht. Der pH-Wert fällt jedoch innerhalb mehrerer Stunden oder Tage wieder auf die oben angeführten Werte.

40

30

45

Eine andere Variante zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Dispersion besteht darin, daß eine flüssige Schmelze der Bindemittel und Verletztter sowie ggf. der Zusatzstoffe c) der Komponente A gemischt, in eine Emulgiervorrichtung vorzugsweise unter Zusatz von Wasser und

35

50

55

- 5
10 5 Stabilisatoren gegeben, die erhaltene Emulsion abgekühlt und filtriert werden.

15 Als Material für die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks, die ggf. sich zwischen Folie und Pulverlackschicht befinden kann, eignen sich alle derzeit
20 existenten Lacksysteme.

25 Insbesondere kann jeder für die konventionelle Lackierung von Automobilkarosserien geeignete Basislack verwendet werden. Voraussetzung ist allerdings eine gute Flexibilität des ausgehärteten Lacks, ohne daß die
30 Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion verlorengeht. Derartige Lacke sind dem Fachmann gut bekannt. Sie enthalten im wesentlichen ein polymeres Bindemittel, ggf. ein Vernetzungsmittel sowie ein Pigment oder eine Mischung aus Pigmenten.

35 Der erfindungsgemäß einsetzbare Basislack kann als Bindemittel
40 20 beispielsweise ein Polyesterharz, ein Polyurethanharz oder ein Polyacrylatharz oder eine Mischung aus solchen Bindemitteln enthalten.

45 Im einzelnen kann der Flüssiglack ferner Rheologiemittel sowie sonstige Lackhilfsstoffe aufweisen. Selbstverständlich können auch Pigmente
50 25 jeglicher Art, beispielsweise Farbpigmente wie Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Carbonschwarzpigmente, Dioxazinpigmente, Titandioxid, Farbruß, Eisenoxide und Chrom- bzw. Kobalddioxide, oder Effektpigmente wie Metallplättchenpigmente, insbesondere Aluminiumplättchenpigmente und Perlglanzpigmente eingebaut sein und/oder flüssigkristalline Polymere.

55 30 Weiterhin können die eingesetzten Flüssiglacke ggf. noch übliche Hilfsmittel, Additive, geeignete Lichtschutzmittel (z.B. HALS-Verbindungen, Benzotriazole, Oxalanilid u.ä.), Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren,

- 5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
- 5 Mattierungsmittel, Entschäumer, Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel, z.B. Cellulose-Derivate, oder andere, in Basislacken üblicherweise eingesetzten Additive enthalten. Diese üblichen Hilfsmittel und/oder Additive werden üblicherweise in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 9 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne
10 Pigmente und ohne Füllstoffe, eingesetzt.

Schließlich kann der Flüssiglack auch haftungsvermittelnde Agentien enthalten damit die Verbindung zwischen Folien und Pulverlack verbessert wird. Hierfür kommen insbesondere funktionelle Silane,
15 (Übergangs)Metallkomplexe und -alkoholate, Polyamine, -halogenierte und/oder polar modifizierte Polyolefine (z.B. gem. der EP 0 755 422) sowie
20 amphiphile Blockpolymere in Betracht.

- 20 Voraussetzung ist allerdings auch hier eine gute Flexibilität des ausgehärteten Lacks, ohne daß die Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion verlorengeht. Derartige Lacke sind dem Fachmann gut bekannt.

Als Vernetzungsmittel kann der Basislack ein Aminoplastharz, ein
25 Polyisocyanatharz, ein Carboxylgruppen enthaltendes Vernetzungsmittel oder eine Mischung aus solchen Vernetzungsmitteln enthalten.

- Daneben kommen auch Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine in Betracht.
30 Ebenso können Derivate hiervon zum Einsatz kommen. Vorzugsweise können Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine eingesetzt werden, wie sie in der US-PS 5084541 beschrieben sind.

- 5 Die Trockenfilmschichtdicke der applizierten Flüssiglackschicht sollte zwischen 15 und 200 μm , vorzugsweise zwischen 50 und 100 μm betragen.

Die Trockenfilmschichtdicke der applizierten Schicht auf Basis von Pulverlack oder von Pulverlackdispersionen sollte zwischen 30 und 200 μm , vorzugsweise zwischen 50 und 100 μm betragen.

- Sofern die erfindungsgemäße mit den beschriebenen Lacken beschichtete Folie zur Verwendung für Fahrzeugkarosserien eingesetzt wird und hierfür zusätzlich mit einer Füllierzusammensetzung lackiert werden soll, können vorzugsweise zur Lackierung von Automobilkarosserien geeignete Füllierzusammensetzungen verwendet werden. Auch hier muß eine für die Erfindungszwecke ausreichende Flexibilität vorhanden sein. Diese kann erfindungsgemäß über den Vernetzungsgrad gesteuert werden.

- Die auf diese Weise erhaltene Füllerschicht hat im wesentlichen drei Aufgaben: Zum einen soll sie die Unebenheiten ausgleichen und zum anderen die Steinschlagbeständigkeit der Gesamtlackierung verbessern. Außerdem dient der Füller der Haftungsvermittlung zwischen Folienkunststoff und Lackaufbau. Zu diesem Zweck kann der Füller die im Zusammenhang mit den Flüssiglack genannten haftungsvermittelnden Agentien enthalten. Die Füllierzusammensetzungen können im wesentlichen aus einem Bindemittel, einem Vernetzungsmittel, Pigmenten und Füllstoffen sowie ggf. weiteren Additiven, wie z.B. Vernetzungskatalysatoren und Verlaufshilfsmitteln bestehen.

- Die einsetzbaren Füllierzusammensetzungen können als Bindemittel beispielsweise Epoxidharze, Polyesterharze, Polyurethanharze, Polyacrylharze und Alkydharze oder Kombinationen aus solchen Harzen enthalten. Als Vernetzungsmittel können die einsetzbaren Füllierzusammen-

5

25

10

15

- 5 setzungen Aminoplastharze, wie z.B. Melamin-Formaldehydharze, Amine, Polysocyanate und Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen, enthalten. Als Beispiele für Pigmente, die in den einsetzbaren Füllerzusammensetzungen enthalten sein können, werden Titandioxid, Phthalocyanine, Eisenoxide und Ruß genannt. Als Füllstoffe können die
- 10 Füllerzusammensetzungen beispielsweise Kalk oder Bariumsulfat enthalten.

20

25

30

- Als Materialien für die zu beschichtende Trägerschicht eignen sich alle thermoplastisch verformbaren Kunststoffe wie Polyolefine, Polyester, Polyamid, Polyurethan, Polyacrylat, insbesondere Copolymere aus Acrylnitril, Styrol, Acrylestern (z. B. Typen des LURAN und LURAN S.). Geeignet sind natürlich auch Blends verschiedener Thermoplate, z. B. aus Polycarbonat und Polybutylenterephthalat. Ebenso kommen Gemische der genannten Stoffe in Betracht. Die Foliendicke kann zwischen 10 und 1000 µm, vorzugsweise 10 bis 500 µm, höchst bevorzugt 20 bis 250 µm, betragen und richtet sich nur nach praktischen Aspekten für die Verarbeitung.

35

- Neben den genannten Materialien können auch freitragende Lackfilme als Trägerschicht dienen. Solche Lackschichten sind z. B. in der DE 195 35 934 beschrieben.

40

45

- Auf die Schicht auf Basis der beschriebenen Pulverlacke oder Pulverlackdispersionen kann eine transparente Kunststoffolie aufgetragen werden. Im Prinzip können hier die Materialien eingesetzt werden, die auch für die Trägerfolie geeignet sind. Aus Kostengründen werden Polyolefinfolien bevorzugt.

50

55

Die erfindungsgemäß beschichteten Folien lassen sich zusammenrollen. Daher können die Produkte in Form von Rollen angeboten und geliefert werden. Aus diesem Grunde müssen die erfindungsgemäß eingesetzten Lacke eine für das Zusammenrollen ausreichende Flexibilität aufweisen.

Es ist erfindungsgemäß vorgesehen, im unverarbeiteten Zustand der Folie keinen geschlossenen Schichtfilm aus ihrem Pulverlack oder der Pulverlackdispersion zu erzielen, sondern eine möglichst dichte Packung von Materialteilchen mit mittleren Durchmessern kleiner 50 µm, vorzugsweise kleiner 15 µm, besonders bevorzugt kleiner 10 µm auf die Folie oder auf eine mit einer pigmentierten Schicht auf Basis eines Flüssiglacks versehenen Folie zu applizieren. Die Materialteilchen haben vorzugsweise einen Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 100°C und sind soweit miteinander versintert (an den Berührungspunkten punktuell verklebt), daß die beschichtete Folie problemlos aufwickelbar ist.

Demgemäß liegen der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion vorzugsweise in gesinterter, teilvernetzter oder – im Falle der Pulverlackdispersion – getrockneter Form vorliegen.

Beim Verarbeiten kann die Folie auch bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Teilchen verformt werden. Dabei können die miteinander punktuell verklebten Teilchen an ihren Kontaktpunkten getrennt werden. Bei lokal auftretenden starken Verformungen können dann auch makroskopische, visuell wahrnehmbare Risse in der Schicht auftreten. Da es sich in diesem Zustand noch um ein völlig unvernetztes Material handelt, können die Risse dann durch Zuführung thermischer Energie durch das zerfließende Material

geschlossen werden (beim Anwenden der Folie zur Dekoration von thermoplastischen Kunststoffteilen geschieht das vorzugsweise bereits in der Spritzgußform durch die warme Kunststoffmasse). In diesem Zustand kann dann auch die Endhärtung des Materials erfolgen. Diese kann wahlweise durch eine thermisch (katalysiert oder nicht) ablaufende chemische Vernetzung erfolgen (bevorzugt Additionsreaktionen ohne nennenswerte Emissionen von z. B. Verkappungsagentien). Die thermische Vernetzung kann vorzugsweise bereits in der Spritzgußform erfolgen und/oder durch Einwirkung heißer Medien (z. B. Umluft) des fertig folierten Formteils. Im Ergebnis erhält man ausgehärtete Filme mit ausgezeichnetem Appearance (Oberflächenglätte, Glanz) und sehr guten Gebrauchseigenschaften (entsprechend bekannter OEM-Klarschichttechnologien).

Die Folien können im Prinzip auch auf alle Formteihohlringe, vorzugsweise Metallbleche, die zur Herstellung von Fahrzeugkarosserien, von Anbauteilen für Fahrzeugkarosserien, von Haushaltsgeräten, z.B. Kühlschränken, Waschmaschinen, Geschirrspülmaschinen geeignet sind, aufgebracht werden. Vorwiegend werden die Folien auf vorbehandelte Metallbleche aufgebracht. Diese können beispielsweise durch Phosphatierung und/oder Chromatierung vorbehandelt sein.

Die wie oben beschrieben hergestellten beschichteten Folien können auf die Oberfläche eines Formteihohlringes, d.h. eines noch nicht verformten Substrats, vorzugsweise Metallblech, laminiert werden. Hierbei kann zunächst die Folie auf das nicht verformte Substrat laminiert, anschließend verformt, schließlich verfilmt und gehärtet werden.

- 5 Die Haftung zur zu beschichtenden Oberfläche kann auf unterschiedliche Weise bewerkstelligt werden. Eine Möglichkeit besteht beispielsweise darin, daß Folien, die haftungsvermittelnde Gruppen, wie z.B. Urethangruppen, Säureanhydridgruppen oder Carboxylgruppen aufweisen oder Folien, die durch Coextrusion mit einem haftungsvermittelnde Gruppen aufweisenden
- 10 Polymer mit haftungsvermittelnden Gruppen versehen worden sind, eingesetzt werden. Die Haftung zwischen der Folie und der zu beschichtenden Oberfläche kann auch durch Verwendung eines Klebstoffes erreicht werden. Hierbei können sowohl bei Raumtemperatur feste als auch bei Raumtemperatur flüssige Klebstoffe zum Einsatz kommen.

5 Ausführungsbeispiele

1. Herstellung des Acrylatharzes

21,1 Teile Xylol werden vorgelegt und auf 130°C erwärmt. Zu der Vorlage werden bei 130°C binnen 4 h über zwei getrennte Zulaufbehälter Initiator: 4,5 Teile TBPEH (tert.-Butylperethylhexanoat) gemischt mit 4,86 Teilen Xylol und Monomere: 10,78 Teile Methylmethacrylat, 25,5 Teile n-Butylmethacrylat, 17,39 Teile Styrol und 23,95 Teile Glycidylmethacrylat zudosiert. Anschließend wird auf 180°C erwärmt und im Vakuum < 100 mbar das Lösemittel abgezogen.

1.1. Herstellung des Pulverklarlackes

77,5 Teile Acrylatharz, 18,8 Teile Dodecandicarbonsäure (s. Härter), 2 Teile Tinuvin 1130 (UV-Absorber), 0,9 Teile Tinuvin 144 (HALS), 0,4 Teile Additol XL 490 (Verlaufsmittel) und 0,4 Teile Benzoin (Entgasungsmittel) werden innig auf einem Henschel-Fluidmischer vermischt, auf einem BUSS PLK 46 Extruder extrudiert, auf einer Hosohawa ACM 2-Mühle vermahlen und über ein 125 µm Sieb abgesiebt.

1.2. Herstellung der Dispersion

In 400 Teile entsalztes Wasser werden 0,6 Teile Troykyd D777 (Entschäumer), 0,6 Teile Orotan 731 K (Dispergierhilfsmittel), 0,06 Teile Surfino TMN 6 (Netzmittel) und 16,5 Teile RM8 (Rohm & Haas, nichtionischer Assoziativ-Verdicker auf Polyurethanbasis) dispergiert. Dann werden in kleinen Portionen 94 Teile des Pulverklarlackes eingebracht. Anschließend werden noch einmal 0,6 Teile Troykyd D777, 0,6 Teile Orotan 731 K, 0,06 Teile Surfino TMN 6 und 16,5 Teile RM8 eindispergiert. Abschließend werden in

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5 5 kleinen Portionen 94 Teile des Pulverklarlackes eingebracht. Das Material wird in einer Sandmühle 3,5 h gemahlen. Die abschließend gemessene durchschnittliche Teilchengröße beträgt 4 µm. Das Material wird durch einen 50 µm Filter filtriert und abschließend werden 0,05 % Byk 345 (Verlaufsmittel) zugesetzt.

10

1.3. Applikation der Dispersion

15

Die Slurry wird auf mit Wasserbasislack beschichteten Stahltafeln mittels einer Becherpistole appliziert. Das Blech wird 5 min bei Raumtemperatur und 5 min bei 60°C abgelüftet. Anschließend wird bei einer Temperatur von 140°C das Blech 30 min. eingebrannt.

20

Bei 40 µm Schichtdicke wird ein hochglänzender Klarlack-Film mit MEK-Beständigkeit (> 100 Doppelhübe) hergestellt.

Der Klarlack-Film weist eine gute Schwitzwasserbeständigkeit auf.

2. Herstellung einer mit Klarschichtmittel beschichteten Folie

25

2.1 Mit Polymer beschichtete Folie

30

Eine 400 µm dicke Folie aus Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Copolymer (LURAN S 797, BASF AG) wird mit einem handelsüblichen Wasserbasislack für Automobilbeschichtungen (...) mittels Walzenauftrag beschichtet und durch Passieren eines segmentierten Konvektionsofens mit erwärmter Luft eines Temperaturgradienten von 40 bis 100°C und einer Aufenthaltsdauer von zwei Minuten so getrocknet, daß ein klebfreier Film ohne duroplastische Vernetzung vorliegt. Die Trockenfilmschichtdicke beträgt 50 µm. Auf die so erhaltene Basisschicht wird die in 1.2 erhaltene Suspension durch

Walzenrakelauftrag beschichtet. Das Abdunsten des Wassers und das punktuelle Verkleben der getrockneten Polymerteilchen erfolgt beim zweiminütigen Passieren eines segmentierten Konvektionsofens dessen Luft einen Temperaturgradienten zwischen 50 und 100°C aufweist. Es resultiert eine blockfreie und nicht fließende Folie mit einer 70 µm dicken, nichttransparenten, weißen Klarschicht, die wickelbar und lagerfähig ist.

2.2 Verformung und Aushärtung der Folie

Die Folie wird bei Raumtemperatur mit der unbeschichteten Seite über einen Zylinder gebogen. Die verformte Folie bleibt rissfrei (Zylinderdurchmesser ≥ 10 cm) oder weist zunehmend makroskopische Risse in der weißen Klarschicht auf (Zylinderdurchmesser < 10 cm). Nach dreißigminütigem Aufenthalt in einem Umluftofen mit 150°C heißer Luft sind in jedem Fall alle Risse zugeflossen und man erhält eine glatt verlaufene, transparente Klarschicht ohne Fehlstellen, mit hohem Glanz (≥ 85 Einheiten bei 20° Beobachtungswinkel und geringem Schleier (≤ 30 Einheiten bei 20° Beobachtungswinkel).

2.3 Gebrauchseigenschaften der gehärteten Folie

Der Film wird durch 24-stündiges Einwirken von Benzin bei Raumtemperatur visuell im Erscheinungsbild nicht verändert. Auf Stahlblech applizierte Folienaufbauten weisen Beständigkeiten gegenüber Baumharz, Teer und 1proz. Schwefelsäure von typischerweise 38°C, 42°C bzw. 40°C auf (Temperatur des Gradientenofens, bei der Markierungen im Film sichtbar werden). Eine zehntägige Lagerung bei 40°C und 95% relative Luftfeuchte ergibt

5

32

10

5

keine visuelle Änderung des Films sowie keinen Haftungsverlust nach
einstündiger Regeneration der Filme an der Raumluft.

15

10

20

25

30

35

40

45

50

55

Claims

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

5
Patentansprüche.

1. Folie umfassend wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgebrachte Lackschicht, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine thermisch härtbare Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion vorhanden ist
2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverlack bzw. das Polymer des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion einen Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 100°C, aufweisen.
3. Folie nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion in Form einer gesinterten, teilvernetzten und/oder getrockneten Schicht vorliegen.
4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens eine Schicht auf der Basis eines Flüssiglacks aufweist.
5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die mit den Lacken zu beschichtende Trägerschicht ein Kunststoff, vorzugsweise ein thermoplastisch formbarer Kunststoff, oder ein freitragender Lackfilm ist.
6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens eine Schicht aus einer Füllerszusammensetzung aufweist.

5

34

10

- 5 7. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion eine abziehbare Folie aufgebracht ist.

15

8. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerschicht eine Dicke von 10 bis 1000 µm, vorzugsweise 10 bis 500 µm aufweist

20

- die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks eine Dicke 15 bis 200 µm, vorzugsweise 50 bis 100 µm aufweist und

25

- 15 - die Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion eine Dicke von 30 bis 200 µm, vorzugsweise 50 bis 100 µm aufweist.

30

9. Verfahren zur Herstellung der beschichteten Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Trägerschicht oder auf die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks ein Pulverlack oder eine Pulverlackdispersion aufgebracht wird, der Pulverlack angesintert oder die Pulverlackdispersion getrocknet wird und ggf. eine abziehbare Folie aufgebracht wird.

35

40

- 25 10. Formteile, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8 beschichtet sind.

45

11. Verfahren zur Beschichtung von Formteilen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 aufgetragen wird und anschließend die Schicht auf Basis des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion vernetzt wird, wobei die Vernetzung vorzugsweise durch Wärmezufuhr oder Strahlung erfolgt.

50

55

5

35

5

10

12. Verwendung der Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur
Beschichtung von Formteilen, vorzugsweise Fahrzeugkarosserien und
Haushaltsgeräten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. and Application No.
PCT/EP 99/05180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J/04 C09D5/04 B05D7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08J C09D 805D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are indicated in the fields searched*

Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Classification of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch. Week 197837 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 1978-66293A XP002126311 & JP 53 091943 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD), 12 August 1978 (1978-08-12) abstract	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31 May 1999 (1999-05-31) & JP. 11 047686 A (NIPPON PAINT CO LTD), 23 February 1999 (1999-02-23) abstract --- -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)
- *O* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *I* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the process or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

20 December 1999

13/01/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5610 Paternoster 2
NL - 2200 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tlx: 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. nat. Application No.
PCT/EP 99/05180

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 251 546 A (GEN MOTORS CORP) 7 January 1988 (1988-01-07) cited in the application claims 1,11	1
A	US 5 338 578 A (LEACH BURR L) 16 August 1994 (1994-08-16) claim 1 column 6, line 13 - line 17	1

1

Form PCT/ISA216 (continuation of record sheet) (July 1997)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Appl. No.

PCT/EP 99/05180

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 53091943 A	12-08-1978	NONE	
JP 11047686 A	23-02-1999	NONE	
EP 0251546 A	07-01-1988	DE 3777258 A	16-04-1992
		JP 6088327 B	09-11-1994
		JP 63025020 A	02-02-1988
		US 4838973 A	13-06-1989
		US 4828637 A	09-05-1989
		US 4957802 A	18-09-1990
		US 4868030 A	19-09-1989
US 5338578 A	16-08-1994	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Info online Altzeichen
PCT/EP 99/05180

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08J/04 C09D/04 B0507/04		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindeststruktur (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08J C09D B050		
Recherchierte oder nicht zum Mindeststruktur gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betrach kommende Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch. Week 197837 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 1978-66293A XP002126311 & JP 53 091943 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD), 12. August 1978 (1978-08-12) Zusammenfassung	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31. Mai 1999 (1999-05-31) & JP 11 047686 A (NIPPON PAINT CO LTD), 23. Februar 1999 (1999-02-23) Zusammenfassung	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> X	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> X Siehe Anhang Patentansprüche
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen</p> <p>"A" Veröffentlichung, die des allgemeinen Stand der Technik dient, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Allein Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung in Frage gestellt wird oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angegeben)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Beratung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"V" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>Datum des Abschlusses der internationalen Recherche</p> <p>20. Dezember 1999</p> <p>Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2 NL - 2250 RV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl, Fax (+31-70) 340-3016</p>		
<p>"I" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrunde liegenden Prinzip oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"K" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"M" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann herleitet ist</p> <p>"N" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> <p>Abschließend dem internationalen Recherchenbericht</p> <p>13/01/2000</p> <p>Berechtigter/Bediensteter</p> <p>Niaounakis, M.</p>		

Formblatt PCT/ISA213 (Rev. 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. anwaltl. Aktenzeichen

PCT/EP 99/05180

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	EP 0 251 546 A (GEN MOTORS CORP) 7. Januar 1988 (1988-01-07) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1, 11	1
A	US 5 338 578 A (LEACH BURR L) 16. August 1994 (1994-08-16) Anspruch 1 Spalte 6, Zeile 13 - Zeile 17	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter nationales Akzesszeichen

PCT/EP 99/05180

Im Recherchenbericht angeführtes Patentsdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 53091943 A	12-08-1978	KEINE	
JP 11047686 A	23-02-1999	KEINE	
EP 0251546 A	07-01-1988	DE 3777258 A	16-04-1992
		JP 6088327 B	09-11-1994
		JP 63025020 A	02-02-1988
		US 4838973 A	13-06-1989
		US 4828637 A	09-05-1989
		US 4957802 A	18-09-1990
		US 4868030 A	19-09-1989
US 5338578 A	16-08-1994	KEINE	